

sich F. Kohlrausch bemüht, möglichst reines Wasser darzustellen, und war zu einem Wasser gelangt von der Leitfähigkeit  $0.25 \cdot 10^{-10}$  in Quecksilbereinheiten bei  $18^{\circ}$ . Jetzt wurde ein wesentlich günstigeres Resultat erreicht, die Leitfähigkeit betrug nur noch  $0.0404 \cdot 10^{-10}$ ; berechnet wird für absolut reines Wasser  $0.0361 \cdot 10^{-10}$ . Sodann wurden die Leitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und diese Zahlen mit den auf Grundlage der Dissociationstheorie berechneten verglichen: »so stellt die obige Tabelle vielleicht die schlagendste Bestätigung der von Arrhenius ausgebildeten Anschauungen über elektrolytisches Leitvermögen in Verbindung mit der van 't Hoff'schen Theorie der Lösungen dar, welche bis jetzt vorliegt«.

Le Blanc.

Die Methode der fractionirten Destillation, erläutert durch die Untersuchung von Petroleum, von J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (*Phil. Mag.* V, 37, 495—499). Russisches Petroleum wird wiederholt fractionirt destillirt. Von den einzelnen Destillaten werden die Dampfdichten genommen und daraus wird geschlossen, dass sie sich nur um  $\frac{2}{3}$  CH in der Zusammensetzung unterscheiden, woraus Verff. herleiten wollen, dass das wirkliche Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht 12, sondern 6 ist.

Le Blanc.

---

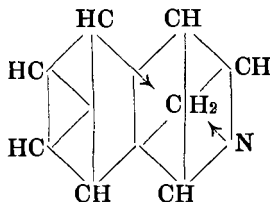
## Organische Chemie.

Neue Beiträge zur Frage nach der Constitution des Benzols, von J. W. Brühl (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 201—294). Die wesentlichen Punkte der vorliegenden ausführlichen Mittheilung sind vom Verf. vor Kurzem in diesen Berichten (27, 1065) mitgetheilt worden.

Foerster.

Ueber die Alkylatderivate des Isochinolins, von Ad. Claus (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 295—307). Wenn die Monomethylate des Isochinolins oder der Chinaalkaloide, deren das erste Molekül Halogenalkyl bindendes Stickstoffatom ja nach den früheren Untersuchungen des Verf. dem Isochinolinstickstoff sich ganz gleich verhält, mit Kali behandelt werden, so wird ihnen Jodwasserstoff entzogen und es hinterbleibt eine Methylengruppe, welche sich, wenn man die Formel des Verf. etwa für das Isochinolin zu Grunde legt,

an Stelle einer unmittelbaren centralen Bindung einschiebt, sodass also z. B. dem Methylenisochinolin die Constitution:



zukäme. Es entstehen so Alkylidenbasen, welche aufs Neue Jodmethyl addiren; dieses reagirt dann wiederum mit Kali in der Weise, dass eine zweite Methylengruppe neben die erste tritt, und aus dem durch die erste Einschiebung entstandenen Fünfringe ein Sechsring wird. Die dadurch erzeugten Bisalkylidenbasen vermögen wiederum Jodmethyl aufzunehmen; lässt man aber Kali auf diese Jodmethylate einwirken, so erfolgt eine tiefgreifende Zersetzung, und es entweichen flüchtige, eigenthümlich fischähnlich riechende Basen, deren Natur bisher nicht genau festgestellt werden konnte. Der Geruch nach ihnen tritt auch auf, wenn man die Chinaalkaloide oder Isochinolin mit mehr als 3 Molekül Jodmethyl und mit starker Kalilauge auf 220° bis 230° erhitzt, während Chinolin auch nicht eine Spur solcher flüchtigen Basen bei gleicher Behandlung abgiebt. Die genannten Vorgänge hat Verf. gemeinsam mit seinen Schülern für das Cinchonin, Chinin, Chinidin und Cinchonidin genauer verfolgt, und es wird bald darüber näher berichtet werden. Versuche von Freund und Rosenstein (*diese Berichte* 25, 880) haben die für das Cinchonin gefundenen Thatsachen bestätigt. Die mit dem Isochinolin vorgenommenen Versuche zeigten, dass bei ihm die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei den Chinabasen liegen, doch konnten hier die nach den beschriebenen Reactionen erhaltenen Verbindungen meist nicht in analysenfähigem Zustande gewonnen werden. Diese ganzen Thatsachen erinnern sehr an die von Ferratini (*diese Berichte* 26, Ref. 91 und 27, Ref. 123) beim Methyliren von Tetrahydroisochinolin beobachteten Thatsachen. Vergl. auch *diese Berichte* 25, Ref. 778 und 26, Ref. 722.

Foerster.

Der Benzolkern, von W. Vaubel (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 308—316). Verf. zeigt, dass die von ihm dem Benzolkern gegebene Raumformel (*diese Berichte* 25, Ref. 78) ausreicht, um die Besonderheiten der Metastellung, sowie gewisse bei der Reduction der Phtalsäuren beobachtete Erscheinungen und ferner auch die Verschiedenheiten der Benzolbisubstitutionsproducte in Bezug auf Anhydridbildung abzuleiten.

Foerster.

Zur Constitution der Triphenylmethanfarbstoffe, von A. Rosenstiehl (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 317). Gegenüber einer

kürzlich von Stock gemachten Bemerkung weist Verf. darauf hin, dass er schon im Jahre 1880 die Ansicht ausgesprochen hat, die Rosanilinfarbstoffe seien Ester amidirter aromatischer Alkohole.

Foerster.

**Ueber einige neue Synthesen von Diketochinazolinen**, [Vorläufige Mittheilung] von A. Stewart (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 318). Aus *o*-Amidobenzoylanilid, *o*-Amidobenzmethylanilid und ähnlichen Körpern entstehen unter der Einwirkung von Phenylisocyanat

Anlagerungsproducte von der Formel:  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{R} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ . Die entsprechenden, aus Anthranilsäure bzw. *o*-Amidobenzamid sich bildenden Körper können unter Wasserabspaltung in Diketo- $\gamma$ -phenylchinazolin (Schmp. 273—274°) übergeführt werden. Lässt man jedoch Harnstoff auf die genannten Alkylamide einwirken, so bilden sich unmittelbar Diketo- $\gamma$ -alkylchinazoline; vergl. Abt, *diese Berichte* 22, Ref. 196. Auf diese Weise wurde das schon von Söderbaum (*diese Berichte*, 23, 2186) dargestellte Diketo- $\gamma$ -äthylchinazolin (Schmp. 195—196°) sowie das Diketo- $\gamma$ -allylchinazolin (Schmp. 183°) erhalten.

Foerster.

**Zur Bildung von Diketochinazolinen aus substituirten Anthranilsäuren**, [Vorläufige Mittheilung] von W. Wielandt (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 319—320). Benzylanthranilsäure (Schmp. 169° bis 170°) giebt mit 1 Mol. Harnstoff Carbamidobenzylanthranil-

säure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}(C_7H_7)\text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ , während bei Anwendung eines Ueberschusses an Harnstoff aus dieser Säure Wasser sich abspaltet und Benzoyldiketochinazolin entsteht. Phenyl- und Trinitrophenylanthranilsäure werden durch Harnstoff alsbald in Phenyl- bzw. Trinitrophenyldiketochinazolin umgewandelt; diese Diketochinazoline zersetzen sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen. Mit Phenylisocyanat giebt Benzylanthranilsäure das Additionsproduct

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}(C_7H_7)\text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ , Phenyl- und Trinitrophenylanthranilsäure werden dagegen durch Phenylisocyanat in Diphenyl- bzw. Phenyltrinitrophenyldiketochinazolin von den Schmelzpunkten 234—235° bzw. 237—238° verwandelt. Lässt man auf die bei obigen Versuchen als Ausgangsmaterialien dienenden drei Säuren Schwefelharnstoff oder Phenylsenföl einwirken, so erhält man in schlechter Ausbeute die schwefelfreien Körper, welche mit Hilfe von Harnstoff oder Phenylisocyanat entstehen.

Foerster.

**Zur Abhandlung: »Ueber Naphtolätherderivate III« von P. Heermann, von C. Duisberg** (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 320). Es wird darauf hingewiesen, dass die von Heermann (*diese Berichte* 27, Ref. 203) mitgetheilte Thatsache, dass 1-Amido-2-Naphtoläthersulfosäuren sich zur Darstellung echter, grüner, chromziehender Farb-

stoffe eignen, in den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer Co. in Elberfeld schon früher aufgefunden wurde.

Foerster.

Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seiner Homologen auf Cyanessigäthylester, von F. Krückeberg (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 321—354). Verf. hat die Untersuchung, welche in diesen Berichten (26, Ref. 192 und 494) wiederholt besprochen ist, beendet. Hierbei hat sich zunächst herausgestellt, dass beim Umkrystallisiren des unbeständigen  $\alpha$ -Benzolazocyanessigäthylesters aus höher siedenden Lösungsmitteln wie Alkohol oder Benzol leicht gewisse Mengen der  $\beta$ -Verbindung entstehen und den Schmelzpunkt erniedrigen; aus Aether oder Chloroform erhält man jedoch die reine  $\alpha$ -Verbindung mit dem von Haller (*diese Berichte* 21, Ref. 354) schon beobachteten Schmp. 125°. Wird Benzolazocyanessigester,  $C_2H_5O_2C.CN.HN_2C_6H_5$  mit kochender, wässriger Kalilauge behandelt, so scheidet sich beim Erkalten ein Körper aus, welcher aus Wasser in gelben Nadeln vom Schmp. 178° krystallisirt und das Amid der Benzolazoessigsäure ist, dessen salzsaures Salz grüne, in Wasser mit violetter Farbe lösliche Nadeln bildet. Die entsprechende freie Säure gleicht vollkommen der von Elbers (*diese Berichte* 18, Ref. 274) aus Phenylhydrazin und Glyoxylsäure dargestellten Phenylhydrazonessigsäure, Schmp. 187°,  $HC:N.NHC_6H_5$ ;

COOH

daher sind die bisher als Abkömmlinge des Azocyanessigesters bezeichneten Verbindungen vielmehr vom Phenylhydrazoncyanessigester abzuleiten; und die Kaliverbindung des letzteren enthält entgegen der Angabe von Haller (a. a. O.) das Kaliumatom an Stelle des Wasserstoffs der  $NHC_6H_5$ -Gruppe. Eine benzolische Lösung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phenylhydrazoncyanessigester giebt beim Einleiten von salpetriger Säure bei + 5° eine weisse, krystallinische Abscheidung der Verbindung  $CN.C(CO_2C_2H_5).(N_2H.C_6H_5).N_2O_3$ ; bei Zimmertemperatur entsteht unter Gasentwicklung jedoch ein durch Ligroin fällbarer, aus Alkohol in grünen Nadeln krystallisirender Körper  $C_{11}H_{12}N_4O_4$ . (Schmp. 178°). Brom in wässriger Lösung giebt mit dem Kaliumphenylhydrazincyanessigester eine Dibromverbindung vom Schmp. 166°, in welcher die Bromatome in den Benzolkern in *o*- und *p*-Stellung zum Stickstoffatom eingetreten sind. Das gleiche Verhalten wie der Phenylhydrazoncyanessigester zeigen auch die ebenso wie dieser unter Zusatz von Natriumacetat aus den Diazochloriden der Homologen des Benzols und Cyanessigester dargestellten Verbindungen, insofern auch sie in einer unbeständigen ( $\alpha$ -) und einer beständigen ( $\beta$ -) Modification auftreten; die erstere entsteht immer aus der Kaliverbindung der Hydrazoncyanessigester mit Hilfe überschüssiger, verdünnter Mineralsäuren, die letztere durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Kaliverbindung oder durch Erhitzen der  $\alpha$ -Verbindung. Die *o*- und *p*-Tolyl-

verbindungen sind schon beschrieben (*diese Berichte* 26, Ref. 494); die ersteren unterscheiden sich von den letzteren und den Phenylverbindungen dadurch, dass sie nicht wie diese durch alkoholisches Kali in Kalisalze übergeführt, sondern dadurch zu *o*-Tolylhydrazocyanessigsäure (Schmp. 173° unter Zerfall) verseift werden. Ganz ähnlich verhält sich auch der Pseudocumolhydrazocyanessigester, von welchem die  $\alpha$ -Verbindung bei 100°, die  $\beta$ -Verbindung bei 136° schmilzt; die Pseudocumolhydrazocyanessigsäure bildet grosse Prismen vom Schmp. 184°; *m*-Xylohydrazocyanessigester ( $\alpha$ -Verbindung: Schmp. 74—75°,  $\beta$ -Verbindung: Schmp. 160°) wird jedoch durch alkoholisches Kali wieder nicht verseift. Von allen diesen Körpern unterscheidet sich der aus Cyanessigester durch diazotirte Anthranilsäure entstehende Carboxyphenylhydrazoncyanessigester dadurch, dass er nur in einer Modification (Nadeln vom Schmp. 215°) erhalten werden konnte. Ueber die Art der Isomerie der beschriebenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen konnte bisher nichts Bestimmtes festgestellt werden; jedenfalls dürfte den  $\beta$ -Verbindungen als den beständigen die Constitution  $\text{CN} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NHR}$  zukommen.



Foerster.

**Parachlorchinolin**, von Ad. Claus und A. Schedler (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 355 — 378). Das Parachlorchinolin bildet farblose, glasglänzende Tafeln oder Säulen vom Schmp. 40 — 41°, Sdp. 261 — 262° unter 740 mm Druck; sein Jod- und Chlormethylat (Schmp. 248° bezw. 264°) sowie sein Platinsalz krystallisiren gut. Aus dem Bromhydrat des Parachlorchinolins wurde das Dibromid und aus diesem durch Erhitzen auf 180—190° das  $\gamma$ -Brom-*p*-chlorchinolin dargestellt, welches aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 112° krystallisirt und nur schwache basische Eigenschaften hat, indem sein Chlorhydrat (Nädelchen vom Schmp. 168°) sowie sein Platinsalz durch Wasser zersetzt werden; das Jodmethylat (gelbe Prismen) schmilzt bei 286—287°. Trägt man *p*-Chlorchinolin unter Eiskühlung in das zwei- bis dreifache Gewicht rauchender Saldetersäure (spec. Gew. 1.52) ein, fügt unter weiterer guter Kühlung 4 Th. Schwefelsäure hinzu, lässt 6 — 8 Stunden stehen und giesst in Eiswasser, so erhält man Ananitroparachlorchinolin, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol von kleinen, nebenher entstandenen Mengen von *o*-Nitro-*p*-chlorchinolin getrennt wird; es bildet farblose Säulen vom Schmp. 129°. Chlorhydrat (Schmp. 215°), Platinsalz und besonders das Nitrat (Schmp. 194°) sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, ebenso das Jodmethylat (rubinrothe Säulen vom Schmp. 243°), das Chlormethylat (hellgelbe Prismen vom Schmp. 178°) und dessen Platinsalz. Die Constitution des vorliegenden Nitroparachlorchinolins folgt daraus, dass es aus *m*-Nitro-*p*-chlorchinolin (*diese Berichte* 20, 1379) synthetisch neben *m*-Nitro-*p*-chlorchino-

lin (Schmp. 160 — 161<sup>o</sup>) erhalten werden kann. — *ana*-Amido-*p*-chlorchinolin, durch Einwirkung von Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung dargestellt, krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in langen, seidglänzenden Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; wasserfrei schmilzt die Base bei 132—136<sup>o</sup>; sie bildet nur ein Monochlorhydrat (blutrothe Täfelchen), das Platinsalz schmilzt bei 250<sup>o</sup> unter Zersetzung. Das Diazochlorid der Base giebt bei Behandlung nach Gattermann's Verfahren *ana-p*-Dichlorchinolin, farblose Nadeln vom Schmp. 85<sup>o</sup>. Diazotirt man in schwefelsaurer Lösung, fügt Kupferchlorürlösung hinzu und schüttelt mit Aether aus, so erhält man statt des Dichlorchinolins *ana*-Oxy-*p*-chlorchinolin, leicht sublimirbare Nadelchen vom Schmp. 183—184<sup>o</sup>; sein Platinsalz und Jodmethylat (Schmp. 199 — 201<sup>o</sup>) wurden krystallisirt erhalten. Führt man die Nitrirung des *p*-Chlorchinolins so aus, dass man dieses Tage lang mit rauchender Salpetersäure kocht, so erhält man das schon früher (*diese Berichte* 20, 1381) von Claus und Stiebel aus *o*-Nitro-*p*-chloranilin dargestellte *o*-Nitro-*p*-chlorchinolin (Schmp. 156 — 157<sup>o</sup>) als ausschliessliches Nitrirungsproduct; von diesem scheinen einfache Salze nicht zu bestehen; das aus Salzsäure in Nadeln krystallisirende Platinsalz wird durch Wasser zersetzt. *o*-Amido-*p*-chlorchinolin wird aus Alkohol oder Petroleumäther in feinen Nadeln vom Schmp. 73<sup>o</sup> erhalten; es giebt zum Unterschiede von anderen Amidochinolinen ein Dichlorhydrat (rothe Krystalle); das Monochlorhydrat bildet gelbe, sublimirbare Nadelchen (Schmp. 208<sup>o</sup>); nur ein von letzterem Salze sich ableitendes Platinsalz wurde erhalten. Sulfonirt man einen Gewichtstheil *p*-Chlorchinolin mit 5 Th. 60 v. H. an Anhydrid enthaltender Schwefelsäure, indem man das unter Kühlung dargestellte Gemisch beider Körper mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur oder 2 bis 3 Tage auf dem Wasserbade stehen lässt, so entsteht hauptsächlich *p*-Chlorchinolin-*ana*-sulfosäure neben wenig *p*-Chlorchinolin-*o*-sulfosäure; bei 280—300<sup>o</sup> ist aber die letztere Säure das Hauptproduct. Die Trennung beider Säuren erfolgt mit Hülfe der Kalisalze, von denen das der *o*-Sulfosäure in Wasser schwer löslich ist. *p*-Chlorchinolin-*ana*-sulfosäure bildet grosse, denen des Natronsalpeters ähnliche, in heissem Wasser schwer lösliche Krystalle mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Das Kaliumsalz (+1½ H<sub>2</sub>O) bildet sechsseitige, in Wasser nicht ganz leicht lösliche Tafeln. Die Constitution der Säure beweist ihr Uebergang in Tetrahydrochinolin-*ana*-sulfosäure (*diese Berichte* 26, Ref. 808). *p*-Chlorchinolin-*o*-sulfosäure krystallisirt wasserfrei in sehr schwer löslichen Nadelchen; ihr ebenfalls wasserfreies Kaliumsalz bildet glänzende, schlanke Säulen. Die vergleichende Untersuchung beider Säuren, zumal hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Chlor oder Brom, wird fortgesetzt.

Foerster.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Sulfonverbindungen; Beitrag zum Capitel der Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Natur des Lösungsmittels, von R. Otto (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 378 — 391). Verf. hat versucht, in wieweit die von ihm beobachtete Reducirbarkeit von aromatischen Sulfinsäuren zu Di- bzw. Polysulfiden (*diese Berichte* 20, 2089) auch anderen Sulfonverbindungen zukäme; da sich zeigte, dass dabei das angewandte Lösungsmittel häufig eine sehr wichtige Rolle spielt, hat er auch den Einfluss der Lösungsmittel auf die erwähnten Reductionsvorgänge untersucht. Nach dieser Richtung hin sind keine Regelmässigkeiten aufgefunden worden; im Allgemeinen hat sich gezeigt, dass diejenigen Sulfonverbindungen, welche wie Sulfonsäurechloride, Sulfinsäuren, Disulfoxyde und Sulfinsäureäther durch nascirenden Wasserstoff reducirbar sind, auch bei Wahl geeigneter Bedingungen mehr oder weniger leicht durch Schwefelwasserstoff reducirt werden; dies geschieht jedoch unter keinen Bedingungen mit Körpern, welche, wie Sulfonsäuren und ihre Ester oder Sulfone, nascirendem Wasserstoff gegenüber beständig sind. Hinsichtlich der interessanten Einzelheiten der Untersuchung sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Foerster.

Ueber Pyrazine [III. Abhandlung], von C. Stoehr (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 392—403). Die von L. Wolff (*diese Berichte* 26, 1923) bezüglich mancher Angaben des Verf. (*diese Berichte* 26, Ref. 441 und 794) erhobenen Zweifel werden als unberechtigt dargethan. Es zeigte sich, dass das aus Dimethylpyrazin in grösserer Menge dargestellte Pyrazin bei 47° schmilzt und bei 120° siedet, Angaben, welche von denen Wolff's nicht unerheblich abweichen. Das Jodmethylat der Base bildet grosse, gelbliche, in Alkohol schwer lösliche Blätter. Im Anschluss wird erwähnt, dass auch die Darstellung von Methylpyrazin gelungen ist, welches bei 0° nicht erstarrt, bei 136 — 137° unzersetzt siedet und das spec. Gew. 1.0441 bei 0° besitzt. Es soll darüber bald näher berichtet werden. Foerster.

Ueber die Oxydation einiger ungesättigter bromirter Kohlenwasserstoffe, von C. H. v. Hoessle (*Journ. f. prakt. Chem.* 49, 403—406). Durch Vinylbromid,  $\beta$ -Brompropylen, Brompseudobutylen und Isocrotylbromid wird Kaliumpermanganat ziemlich schnell entfärbt, indem die Oxydation nach der Gleichung  $R^1CBr : CHR^2 + O + H_2O = R^1CO \cdot CH(OH) \cdot R^2 + HBr$  verläuft. Die dabei entstehenden Verbindungen wurden nicht abgeschieden, ihr Vorhandensein zu meist nur mittels Phenylhydrazin nachgewiesen. Bromstyrol wird durch Permanganat viel schwieriger als die genannten aliphatischen Verbindungen oxydirt, Bromstilben und Bromphenantren hingegen erwiesen sich als beständig gegen Permanganat. Foerster.

Ueber Kohlenstofftetraiodid-, bromid und -chlorid, von Robineau und Rollin (*Monit. scient.* 4. sér. 8, 341 — 342).

Chloroform, Bromoform und Jodoform werden durch alkalische Lösungen von Natriumhypochlorit, bezw. solchen von Natriumhypobromit oder Jodkalium enthaltendes Natriumhypochlorit theilweise in die tetrahalogenisirten Kohlenstoffverbindungen verwandelt. Zur Darstellung der letzteren auf diese Weise empfiehlt es sich, vom Aceton auszugehen und auf dieses die genannten, im Ueberschuss anzuwendenden Lösungen bei etwa 70°, zur Gewinnung von Tetrakohlenstoff bei 40—50°, einwirken zu lassen; dabei erhält man den Tetrachlorkohlenstoff freilich nur in geringer Ausbeute. Die Auffindung desselben in grösseren Mengen von Chloroform lässt sich in der Weise bewerkstelligen, dass man 1 ccm des zu untersuchenden Chloroforms entweder 7—8 Stunden mit 10 ccm Natronlauge von 36° B. und 10 ccm Wasser im Rohr auf 100° erhitzt, oder dass man 1 ccm Chloroform mit 400 ccm einer gesättigten Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gut durchschüttelt. In beiden Fällen löst sich Chloroform vollkommen auf, während darin gelöster Tetrachlorkohlenstoff sich als Öl abscheidet; die erstere Probe soll davon 1 v. H., die letztere noch 0.1 v. H. (?) anzeigen. Foerster.

**Einwirkung von Pikrylchlorid auf Hydrazinhydrat**, [Vorläufige Mittheilung], von A. Purgotti (*Gazz. Chim.* 24, [1] 112—116). Setzt man zu einer Lösung von 3.36 g Kali in gewöhnlichem Alkohol unter Erwärmen 3.9 g Hydrazinsulfat und alsdann hierzu eine alkoholische Lösung von 4.92 g Pikrylchlorid (Gesamtvolumen der Lösung höchstens 200 ccm) und kocht mehrere Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich das zu erwartende Trinitrophenylhydrazin beim Erkalten der Lösung in braunen Krystallen ab, welche aus Essigäther wiederholt umkrystallisirt werden. Die so gereinigte Verbindung (Schmp. 173°) bildet gelbbraune, anscheinend monokline Blättchen, ist in Aether und Benzol sehr wenig löslich und reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Mit Benzaldehyd giebt sie in essigsaurer Lösung einen aus goldgelben Nadeln bestehenden Niederschlag vom Schmp. 252°, und, bei Gegenwart von Essigsäure in Wasser suspendirt, ertheilt sie Wolle und Seide unmittelbar eine schöne und echte Granatfarbe. Foerster.

**Ueber die Einwirkung der aromatischen Orthodiamine auf einige Anhydride zweibasischer Säuren**, von F. Anderlini (*Gazz. Chim.* 24, [1] 140—150). Ueber diese Arbeit ist in *diesen Berichten* 26, Ref. 600 schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* Mittheilung gemacht. Foerster.

**Harnstoffabkömmlinge des Paraphenylendiamins**, von H. Schiff und A. Ostrogovich (*Gazz. Chim.* 24, [1] 198—202). Die Arbeit ist von den Verff. in *diesen Berichten* 27, 398 mitgetheilt. Foerster.



**Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Acetylglutarsäureester**, von G. Baldracco (*Gazz. Chim.* 24, [1] 202—207). Ueber diese Versuche ist schon aus dem *Journ. f. prakt. Chem.* in diesen *Berichten* 27, Ref. 271 Mittheilung gemacht. Foerster.

**Abkömmlinge des Benzyltartrats und -citrats**, von E. Giustiniani (*Gazz. Chim.* 24, [1] 223—229). Das eigenthümliche Auftreten zweier isomerer Benzylmalimide (*diese Berichte* 25, Ref. 332 und 26, Ref. 325) veranlasste Verf. zu Versuchen über das Verhalten der Benzylaminabkömmlinge anderer zweibasischer Oxysäuren; es zeigte sich aber bei Weinsäure und bei Citronensäure, dass diese mit Benzylamin stets nur ein einziges Imid geben. Werden gleiche Moleküle Weinsäure und Benzylamin etwa eine Stunde auf 165° erwärmt, so entweicht Wasser, und es entsteht Benzyltartrimid,  $(\text{CHOH} \cdot \text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , welches aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 196° krystallisirt. Durch starke Kalilauge geht es leicht in Benzyltartraminsäure (Nädelchen vom Schmelzpunkt 166°) über, welche durch heisses Wasser, namentlich bei Gegenwart von etwas Salzsäure, leicht wieder in das Imid zurückverwandelt wird; ihr Baryumsalz (+ 1 H<sub>2</sub>O) scheidet sich aus heissem Wasser in glänzenden Krystallen ab. Werden gleiche Moleküle Citronensäure und Benzylamin langsam auf 153° erwärmt, so entsteht Monobenzylcitrimid,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , welches aus siedendem Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 195° anschießt. Die entsprechende Monobenzylcitraminsäure ist nicht sehr beständig; man erhält sie am besten, wenn man das Imid unter gelindem Erwärmen in Ammoniak löst und genau mit Essigsäure neutralisirt, oder wenn man das Baryumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt. Die Säure bildet glänzende Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 165°; ihr Baryumsalz krystallisirt mit 2H<sub>2</sub>O.

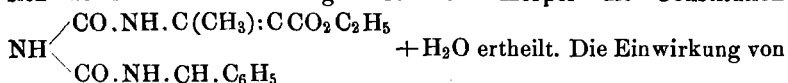
Foerster.

**Ueber die Natur des Butylchlorals**, von M. Tarugi (*Gazz. Chim.* 24, [1] 229—236). Die Untersuchung wurde schon von R. Schiff in diesen *Berichten* 25, 1690 mitgetheilt. Foerster.

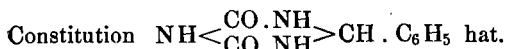
**Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Phenole und ihre Aether. I.** von A. Peratoner und F. Finocchiaro (*Gazz. Chim.* 24, [1] 236—246). Sulfurylchlorid wirkt, wie bekannt, chlorirend auf Phenole ein. Es wurde dieser Vorgang bei Phenol, Resorcin und Phloroglucin eingehender verfolgt, und es zeigte sich, dass nicht mehr Chloratome hierbei in den Benzolkern eintreten, als freie Hydroxyle in diesem vorhanden sind; sie begeben sich dabei in Parastellung zu den Hydroxylen. Beim Resorcin entsteht auch ein Monochlorresorcin; ein Trichlorresorcin bildet sich mit Hilfe von Sulfurylchlorid nur sehr schwer und in ganz kleiner Menge. Während die Chlorirung

der genannten Phenole mit Sulfurylchlorid sowohl mit als auch ohne Anwendung geeigneter Lösungsmittel ziemlich leicht und glatt erfolgt und zwar um so energischer, je grösser die Anzahl der Hydroxylgruppen im Phenol ist, konnte in die Benzolkerne der Acetyl- oder Benzoyläther der Phenole durch Sulfurylchlorid auf keine Weise Chlor eingeführt werden; nur wenn gleichzeitig kleine Mengen von Wasser anwesend sind, können die dadurch aus Sulfurylchlorid entstehenden Säuren jene Aether verseifen. Da in diesen die Hydroxylform der Phenole vorliegt, scheint es, dass die Phenole mit Sulfurylchlorid nur in ihrer Ketonform in Wechselwirkung zu treten vermögen. Damit wäre auch für Phenol die Möglichkeit solcher Gleichgewichtslage der Atome im Molekül angedeutet. Die Untersuchung, deren Ergebnisse sehr interessante zu werden versprechen, wird fortgesetzt. Foerster.

**Benzalbiuretamidocrotonsäureäther und Benzalbiuret**, von P. Biginelli (*Gazz. chim.* 24, [1] 291—295 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem., 195—198). Aehnlich wie im Harnstoff (*diese Berichte* 26, Ref. 447) können sich auch mit Biuret Acetessigäther und irgend ein Aldehyd verbinden, wenn ein Gemenge von gleichen Molekülen dieser drei Verbindungen in alkoholischer Lösung gekocht wird. Es wurde auf diese Weise, indem Benzaldehyd angewandt wurde, Benzalbiuretamidocrotonsäureäther,  $C_{15}H_{19}N_3O_5$ , dargestellt, welcher aus Alkohol in kleinen Nadelchen vom Schmp. 184—185° krystallisirt; in verdünnten Alkalien löst sich der Körper leicht auf und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Nach Analogie mit der entsprechenden, vom Harnstoff sich ableitenden Verbindung wird dem Körper die Constitution



Benzaldehyd allein auf Biuret erfolgt schwierig und erst bei 150—170°; es entsteht alsdann das aus Alkohol in kleinen Schuppen vom Schmp. 272—273° krystallisirende Benzalbiuret,  $C_9H_9N_3O_2$ , welches sich den Ureiden sehr ähnlich verhält und daher wohl die



Foerster.

**Ueber eine neue aus Flechten erhaltene Verbindung**, von E. Paternò und F. Crosa (*Gazz. chim.* 24, [1] 297—303 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem., 218—225). Wurde die auf Kalkfelsen in der Provinz Palermo gesammelte Flechte *Lecanora sulphurea* Schaer mit Aether ausgezogen, so erhielten Verff. neben einem Harz ein Gemenge krystallisirender Körper, unter denen einer besonders durch seine Krystallisationsfähigkeit sich auszeichnete. Um ihn abzuscheiden, wird das rohe Gemenge zunächst aus Alkohol umkrystallisirt und alsdann mit kochendem Schwefelkohlenstoff erschöpft; im Rückstande liegt die gesuchte Verbindung vor. Aus verdünntem

Alkohol krystallisirt sie in perlmutterglänzenden, wasserhaltigen Blättern vom Schmp. 92—93°, aus Benzol, Ligroin, Aether oder Essigäther wird sie in kleinen, wasserfreien Krystallen mit dem Schmp. 123—124° erhalten. Der Körper hat die Formel  $C_{27}H_{30}O_9$ , schon beim Verreiben mit wässrigem Alkohol nimmt er unter lebhafter Wärmeentwicklung wieder Wasser auf und zwar 1 Mol.; in Alkalien löst er sich, doch zersetzen sich die Lösungen schnell an der Luft. Die alkoholische Lösung reducirt Silbernitrat und Fehling'sche Lösung. Die Verbindung hat schwach saure Eigenschaften: ihre ammoniakalische Lösung wird von den Salzen der meisten Schwermetalle gefällt. Das Silbersalz ist amorph und hat die Zusammensetzung  $C_{27}H_{29}O_9Ag$ ; es ist sehr unbeständig und wird schon durch kochendes Wasser zersetzt, sodass es fraglich ist, ob die Verbindung als eine wahre Säure angesehen werden darf, zumal das Silbersalz bei Behandlung mit Aethyljodid keinen Aether, sondern die ursprüngliche Verbindung liefert. Wird diese mit verdünnter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure mehrere Stunden gekocht, so spaltet sie ein Molekül Wasser ab und geht in die aus verdünntem Alkohol in Prismen krystallisirende Verbindung  $C_{27}H_{28}O_8 + H_2O$  über, welche beim Liegen an der Luft Wasser verliert, dann bei 142—143° schmilzt und sich nicht mehr in verdünnten Alkalien löst. Wird die Verbindung  $C_{27}H_{30}O_9$  mit der 10-fachen Menge Kali auf 180—210° etwa eine Stunde erhitzt, so wird sie zersetzt; das einzige Spaltungsproduct, welches dabei bisher zu fassen war, ist Normalcapronsäure. Da aber deren Menge etwa 50 v. H. des ursprünglichen Körpers beträgt, so spielen offenbar in dessen Molekül Atomgruppierungen, welche zur Entstehung der genannten Säure führen können, eine wichtige Rolle.

Foerster.

Ueber ein Polymeres des Epichlorhydrins, von E. Paternò und V. Oliveri (*Gazz. chim.* 24, [1] 305—309 und *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rend.* 1894, I. Sem., 226—228). Wird Aethylenoxyd mit wässriger Flusssäure behandelt, so findet eine heftige Reaction statt, ohne dass dabei jedoch das zu erwartende Fluorhydrin entsteht. Welcherlei die sich bildenden Verbindungen sind, wurde nicht ermittelt. Aehnlich dem Aethylenoxyd verhält sich Epichlorhydrin. Wird dieses zu einem Zehntel seines Volumens starker Flusssäure allmählich hinzugesetzt, das Reactionsproduct durch Soda von überschüssiger Säure und durch Destillation im Dampfstrom von unverändertem Epichlorhydrin befreit und alsdann in Alkohol gelöst, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Alkohols ein in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure lösliches, dickflüssiges, schwach gelbliches Oel, welches nicht unzersetzt siedet. Es stellt ein Polymeres des Epichlorhydrins vor; unter seinen Umwandlungen ist diejenige besonders bemerkenswerth, die es beim Erwärmen mit

schwefelsäurehaltigem Wasser auf 200° erleidet. Dabei entsteht eine halbfeste, weisse Masse, welche nur noch wenig Chlor als Verunreinigung enthält und in ihrem chemischen Verhalten sehr an Cellulose erinnert. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. Foerster.

**Einwirkung der Schwefelchloride auf Acetylaceton**, von A. Angeli und Magnani (*Gazz. chim.* 24, [1] 342—364). Aehnlich wie Chlorschwefel (vergl. *diese Berichte* 27, Ref. 124) wirkt auch Schwefeldichlorid so heftig auf Acetylaceton ein, dass sorgfältige Kühlung bei der Operation anzuwenden ist. Die Masse wird fest und nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther erhält man Thioacetylaceton,  $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}]_2\text{S}$ , in langen Nadeln, welche zwischen 67 und 72° schmelzen; sie sind trimetrisch  $a:b:c = 0.94122:1:1.72393$ . Der Körper hat saure Eigenschaften: seine alkoholische Lösung röthet Lakmus, er giebt lösliche Alkalisalze und unlösliche, wenig beständige Salze mit Schwermetallen; beim Kochen mit Wasser zersetzt er sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Mit Hydroxylamin bezw. mit Phenylhydrazin geht er leicht in Thiodimethylisoxazol,  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{NO}]_2\text{S}$  (Blätter vom Schmp. 127—128°), bezw. in Thiodimethylphenylpyrazol,  $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_3\text{N}_2]_2\text{S}$  (aus Essigäther glänzende Krystalle vom Schmp. 141°), über. Das früher schon beschriebene Dithioacetylaceton ist mit dem Thioacetylaceton isomorph ( $a:b:c = 0.93169:1:1.65011$ ) und besitzt ebenfalls ausgesprochen saure Eigenschaften, giebt ein nicht zu leicht lösliches Natriumsalz, fällt Schwermetallsalze und wird durch Wasser und Alkalien in der Wärme zersetzt. Werden gleiche Theile Chlorschwefel und Acetylaceton vorsichtig zusammengebracht, dann Wasser hinzugefügt, die ausgeschiedene Masse mit heissem Petroleumäther ausgezogen, der Rückstand aus Benzol krystallisirt, die Krystalle mit Schwefelkohlenstoff verrieben, von diesem getrennt, wieder in Benzol gelöst und durch Petroleumäther gefällt, so erhält man Trithioacetylaceton,  $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}]_2\text{S}_3$  (Schmp. 130°), im Zustande der Reinheit; die Ausbeute an noch nicht vollkommen gereinigter Substanz betrug nicht mehr als 25 v. H. des angewandten Acetylaceton's. Die Verbindung ist trimetrisch,  $a:b:c = 0.70621:1:1.67971$ ; ihr Natriumsalz ist in Wasser wenig löslich; die alkalische Lösung zersetzt sich beim Kochen, während kochendes Wasser die Verbindung kaum verändert. Durch Hydroxylamin wird Trithioacetylaceton leicht in Trithiodimethylisoxazol verwandelt, welches aus Petroleumäther in langen Nadeln vom Schmp. 65—66° krystallisirt. Mit Phenylhydrazin verbindet sich Trithioacetylaceton, wenn man beide in Essigsäure unter Zusatz von ein wenig Wasser löst und eine Viertelstunde kocht. Das entstandene Trithiodimethylphenylpyrazol wird durch Wasser gefällt, mit warmem Aether gewaschen, in Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt; Schmp. 141°.

Foerster.

**Ueber einige Abkömmlinge der Glutaminsäure. Pyroglutaminsäuren und Pyroglutamide**, von A. Menozzi und G. Appiani (*Gazz. chim.* 24, [1] 370—391). Ueber diese Arbeit ist schon aus den *Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* in diesen *Berichten* 27, Ref. 122 Mittheilung gemacht. Dabei ist die Formel der Pyroglutamide verdruckt; dieselben haben die Constitution  $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ .

Foerster.

**Ueber die Herstellung des 1, 3, 4-Orthodibromanilins**, von W. Körner (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem., 157—158). Das vom Verf. im Jahre 1874 aus dem entsprechenden Nitrodibrombenzol zuerst dargestellte 1, 3, 4-*o*-Dibromanilin kann leicht und in beliebiger Menge auf folgende Weise erhalten werden: Metabromanilin wird durch mehrstündiges Erwärmen mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid acetylirt, und 25 g des rohen, mit warmem Wasser behandelten Metabromacetanilids (das reine Product bildet seideglänzende Nadeln vom Schmp. 74°) werden in 60 g warmer Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 18.5 g Brom in 30 g Essigsäure vermischt. Man lässt das Gemisch in mässiger Wärme im Sonnenlicht stehen, bis alles Brom verschwunden ist. Die dabei sich ausscheidende, weisse, krystallinische Masse vermehrt sich auf Wasserzusatz noch erheblich. Man filtrirt ab, versetzt den Niederschlag mit Natronlauge, treibt das dadurch in Freiheit gesetzte *o*-Dibromanilin mit Wasserdämpfen über und krystallisirt es aus möglichst wenig Alkohol um. So erhält man in einer Ausbeute von 90 v. H. der Theorie die reine Verbindung in Plättchen oder Prismen vom Schmp. 80.4—80.5°, welche in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin wenig löslich sind; von den Salzen der Basen besitzt das Sulfat geringe Löslichkeit. Ihr Acetylderivat bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 128° und geht durch Acetylchlorid in das in glänzenden Blättchen vom Schmp. 208° krystallisirende Diacetylderivat über. Mit Salpetrigsäureäther in alkoholischer Lösung giebt das *o*-Dibromanilin *o*-Dibrombenzol, welches auf diese Weise leicht in grösserer Menge rein erhalten werden kann.

Foerster.

**Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylasparagin**, von W. Körner und A. Menozzi (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem. 158—161). Ebenso wie Asparagin durch Jodmethyl und Kali in Fumaraminsäure verwandelt wird, geht Dimethylasparagin (*diese Berichte* 22, Ref. 735) in Methylfumaraminsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CONHCH}_3$ , über, wenn 1 Mol. desselben mit 3 Mol. Jodmethyl und 3 Mol. Kali bei Gegenwart von Methylalkohol zusammenkommt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur spielt sich der Vorgang unter Wärmeentwicklung ab, und es scheiden sich Jodkalium und Tetramethylammoniumjodid aus, während das Kaliumsalz der neuen Säure in

Lösung bleibt; man dampft ein, zieht das rückständige Salz mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt aus Wasser um. So erhält man das Kalisalz in glänzenden, triklinen Prismen,  $a : b : c = 0.692 : 1 : 0.441$ ,  $\alpha = 85^\circ 32'$ ,  $\beta = 94^\circ 56'$ ,  $\gamma = 73^\circ 19'$ . Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in länglichen Prismen vom Schmp.  $208^\circ$ . Ihr Natriumsalz bildet leicht lösliche Blätter. Blei-, Kupfer- und Baryumsalz sind in Wasser löslich, schwer löst sich das krystallinische Cadmiumsalz, und das Silbersalz ist pulverig und verändert sich nicht am Lichte; es giebt mit Jodmethyl den in glänzenden Nadeln krystallisirenden Methyläther. Durch kochende wässrige Kalilauge wird die Methylfumaraminsäure in Methylamin und Fumarsäure gespalten, wodurch die oben gegebene Formel als richtig dargethan ist. Die vor einiger Zeit von Giustiniani (*diese Berichte* 25, Ref. 332) als Methylfumaraminsäure beschriebene, von der obigen ganz verschiedene Verbindung dürfte daher die ihr von diesem Forscher zuertheilte Constitution nicht besitzen.

Foerster.

**Einwirkung von Aethylendiamin auf die Anhydride zweibasischer Säuren**, von F. Anderlini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rendt.* 1894, I. Sem. 257—261). Den Anhydriden zweibasischer Säuren gegenüber verhält sich Aethylendiamin ähnlich wie die aromatischen Orthodiamine (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 600), indem es in benzolischer Lösung sich mit ihnen zu unbeständigen, in Benzol unlöslichen, an der Luft zerfliessenden Additionsproducten vereinigt, welche leicht, häufig schon im Vacuum über Schwefelsäure, Wasser abspalten und Condensationsproducte der Formel  $R < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix} > \text{C}_2\text{H}_4$  geben. Verwickelt werden die Verhältnisse dadurch, dass der Verlauf derartiger Condensationen ein verschiedener ist je nach der Natur des angewandten Lösungsmittels, indem auch eine grössere Anzahl von Molekülen als je eines der aufeinander wirkenden Verbindungen an dem Vorgange theilnehmend sein können. Deshalb sind alle folgenden Verbindungen unter Anwendung eines und desselben Lösungsmittels, nämlich reinen Benzols, dargestellt worden. Es wurden erhalten: die Additionsproducte je eines Moleküls Aethylendiamin mit einem Molekül Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid. Das erstere ist im Vacuum über Schwefelsäure beständig, das zweite geht dabei sowie beim Kochen mit Benzol in Succinyläthylendiamid und ebenso das letztere in Phtalyläthylendiamid über. Alle diese Körper besaßen keinen scharfen Schmelzpunkt und wurden nicht in Krystallen erhalten. Werden Aethylendiamin und Phtalsäureanhydrid in Benzol gelöst und die mit dem weissen Niederschlage der Additionsverbindung erfüllte Flüssigkeit im Rohr zwei Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, so erhält man nach dem Abdestilliren des

Benzols das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 243—244<sup>o</sup> krystallisirende Diphtalyläthylendiamid,  $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CO})_2]_2 \text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ , welches bei hoher Temperatur scheinbar ohne Zersetzung überdestillirt.

Foerster.

**Einwirkung des Aethylendiamins auf einige Bicarbonsäuren**, von F. Anderlini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem. 293—296). Mischt man gleiche Moleküle von Aethylendiamin und einer Bicarbonsäure in absolut alkoholischer Lösung, so entstehen unter lebhafter Wärmeentwicklung die Salze des Aethylendiamins mit diesen Säuren, welche in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer und in Benzol gar nicht löslich sind und sich nur aus Alkohol umkrystallisiren lassen. Beim Erhitzen schmelzen sie unter Zersetzung. Es wurden dargestellt und analysirt: das bernsteinsäure (Schmp. 195<sup>o</sup>) das äpfelsäure (Schmp. 198<sup>o</sup>), das fumarsäure (Schmp. 210<sup>o</sup>), das maleinsäure und das phtalsäure Aethylendiamin (Schmp. 225—227<sup>o</sup>). Das letztere Salz wurde aus Wasser krystallisirt; das bernsteinsäure Aethylendiamin hat schon Mason (*Journ. Chem. Soc.* 1887) dargestellt. Vergl. das vorhergehende Referat und *diese Berichte* 20, 267.

Foerster.

**Ueber das chemische Verhalten der Dihydrochinoline**, von A. Ferratini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem. 289 bis 293). Das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Indole entstehende Trimethylhydrochinolin (*diese Berichte* 26, 1811) besitzt noch eine Reihe von Eigenschaften der Indole; dem Methylketol gleicht es insofern, als der Wasserstoff am  $\beta$ -Kohlenstoffatom durch die Acetyl- sowie durch die Benzylidengruppe und den Rest des Azobenzols ersetzt werden kann (vergl. *diese Berichte* 19, 2988, und 21, Ref. 18). Kocht man das Trimethylhydrochinolin bei Gegenwart von Natriumacetat mit viel Essigsäureanhydrid, destillirt dann den Ueberschuss des letzteren im Vacuum ab, löst den Rückstand in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt häufig aus Wasser und aus Ligroin um, so erhält man  $\beta$ -Acetyltrimethylhydrochinolin,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\alpha}{\text{C}}_3\text{H}(\overset{\gamma}{\text{CH}_3})_2(\overset{\beta}{\text{COCH}_3})\text{NCH}_3$ , in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 100.5—101.5<sup>o</sup>. Es giebt ein krystallisirtes Platinsalz und wird gleich dem entsprechenden Indolabkömmling nicht durch kochendes Alkali, wohl aber durch kochende Säuren in die ursprüngliche Base zurückverwandelt. Benzaldehyd und Trimethylhydrochinolin erwärmen sich erheblich, wenn sie gemischt werden, einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet die Einwirkung. Durch ein umständliches Reinigungsverfahren wurde das Benzyliden-trimethylhydrochinolin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot [\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_3]_2$ , in weissen Kryställchen vom Schmp. 142—144<sup>o</sup> erhalten. Wird die Lösung von Trimethylhydrochinolin in verdünnter Essigsäure bei

0° in eine solche von Diazobenzolchlorid gegossen, so scheidet sich das Salz des Trimethyldihydrochinolinazobenzols,  $C_6H_4$

$C_3H(CH_3)_2 \cdot (N:N C_6H_5) \cdot NCH_3$ , in Krystallen aus, welche aber sehr leicht zersetzlich sind und daher zur Analyse in das der Chromsäure ähnlich gefärbte, Nadeln bildende Pikrat (Schmp. 208—209°) verwandelt wurden.

Foerster.

**Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bernsteinsäure bei Gegenwart von Chlorzink**, von G. Magnanini und T. Benti-voglio (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem. 301—303). Es wurden 75 g Bernsteinsäure, 15 g Chlorzink, 30 g Natriumacetat und 300 g Essigsäureanhydrid 8—9 Stunden in einem Autoclaven auf 200—205° erhitzt; alsdann wurde im luftleeren Raum die Essigsäure und ihr Anhydrid abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf abgeblasen. Dabei ging ein angenehm riechendes Oel vom Sdp. 193—196° über, dessen Menge etwa 5 v. H. der angewandten Bernsteinsäure betrug. Es hat die Zusammensetzung  $C_8H_{10}O_2$  und geht, wenn es mit wässrigem Ammoniak auf 110—115° erhitzt wird, quantitativ in  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylpyrrol über. Das Oel darf daher als  $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylfuran angesprochen werden. Als solches addirt es leicht Brom und giebt, wenn es bei Gegenwart von verdünntem Alkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda bei 150° behandelt wird, ein aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 78° krystallisirendes Oxim,  $C_8H_{11}NO_2$ .

Foerster.

**Ueber eine Verbindung der Pikrinsäure mit Anethol**, von G. Ampola (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem. 338 bis 339). Bei langsamem Eindunsten einer alkoholischen Lösung von gleichen Molekülen Anethol und Pikrinsäure scheiden sich karminrothe Nadeln der Verbindung  $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_6H_4(OCH_3) \cdot C_3H_5$  (Schmp. 60°) ab. Dieselben werden durch längere Berührung mit manchen Lösungsmitteln, z. B. Petroleumäther, und auch schon beim Liegen an der feuchten Luft wieder in ihre Bestandtheile zerlegt. Auf das Bestehen der vorliegenden Verbindung war schon von Paternò und Nasini (*diese Berichte* 22, Ref. 643) auf Grund von Gefrierpunktsbeobachtungen geschlossen worden.

Foerster.

**Ueber die Anhydride der Korksäure, der Azelaänsäure und der Sebacinäure**, von F. Anderlini (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem. 393—396). Werden Korksäure, Azelaänsäure und Sebacinäure im luftleeren Raum destillirt, so spalten sie sich zum Theil in Anhydride und Wasser; beim Erkalten des Destillates treten diese aber fast vollständig wieder zusammen. Schaltet man zwischen der Vorlage und der Luftpumpe ein Gefäss mit Schwefelsäure ein, so bleibt ein etwas grösserer Theil der Anhydride bestehen



und erscheint als unlösliches Oel, wenn man die Säuren des Destillats mit warmem Wasser aufnimmt. Reichlichere Mengen der Anhydride wurden dargestellt, indem die genannten Säuren mit ihrem 7—8fachen Gewicht Acetylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht wurden; alsdann wurde das Acetylchlorid und seine Umwandlungsproducte auf dem Wasserbade abdestillirt und schliesslich das Reactionsproduct im Oelbade auf 130—140° erhitzt, bis nichts mehr überging. Es wurde dann mit Benzol aufgenommen, mit Petroleumäther (Sdp. 40—60°) gefällt, neben festem Kali im Vacuum getrocknet, mit warmem Benzol aufgenommen und mit Aether und Petroleumäther gefällt. So wurden Korksäureanhydrid (Schmp. 62—63°), Azelaänsäureanhydrid (Schmp. 52—53°) und das schon bekannte Sebacinänsäureanhydrid (Schmp. 78—79°) als krystallinische Pulver erhalten, welche sich erst bei längerem Erwärmen mit Wasser in die zugehörigen Säuren zurückverwandeln lassen.

Foerster.

**Ueber ein neues im Kaffee enthaltenes Alkaloid**, von P. Palladino (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem. 399 bis 403). Fein vertheilte Kaffeebohnen werden mit verdünnter Kalkmilch erschöpft, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelsäure vom Blei und dann mit Chloroform vom Caffein befreit. Auch dann zeigt die Lösung noch Reactionen, welche auf die Anwesenheit eines Alkaloids hindeuten. Um dieses aus der Lösung abzuscheiden, wandte der Verf. Kaliumwismuthjodid in ähnlicher Weise an, wie es kürzlich von Marino-Zuco (*diese Berichte* 24, Ref. 400) zur Darstellung von Chrysanthem in geschehen war. Schliesslich wurde die durch Silberoxyd in Freiheit gesetzte neue Base, das Coffearin, in ihr Chlorhydrat übergeführt, welches aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{17}N_2O_4Cl + H_2O$  krystallisirt, sein Krystallwasser erst bei 110° verliert und in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber nicht löslich ist. Das Platinsalz wird in länglichen, in Wasser löslichen Prismen erhalten. Durch Silberoxyd wurde das Chlorhydrat in die freie Base,  $C_{14}H_{16}N_2O_4$ , verwandelt, welche aus starkem Alkohol in farblosen dünnen Nadeln krystallisirt, an der Luft zerfliesst und braun wird und bei 140° unter Zersetzung schmilzt. Ihre Lösung reagirt schwach alkalisch und wird von Kaliumwismuth- und Kaliumquecksilberjodid und von Tannin, nicht aber von Pikrinsäure und Quecksilberchlorid gefällt. Die Verbindung mit letzterem ist in Wasser leicht löslich; das Goldsalz der Base krystallisirt leicht aus heissem Wasser. 0.2 g der Base vermögen einen Frosch zu tödten; die dabei an dem Thiere auftretenden Erscheinungen zeigen, dass die Wirkungen der Base narcotische sind.

Foerster.

**Ueber das Oel von Cannabis indica**, von G. Vignolo (*Atti d. R. Acc. d. Lincei, Rndct.* 1894, I. Sem. 404—407). Die aus den

Blüthenständen von *Cannabis indica* erhaltene Essenz wurde im Wasserdampfströme destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether entfernt und der Rückstand noch mehrmals mit Aether behandelt. Schliesslich wurde die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Aether verjagt und das rückständige Oel im Vacuum destillirt. Nunmehr wurde dieses Rohproduct mit Natrium behandelt, dann im Vacuum destillirt und dies wiederholt, bis Natrium ohne Einwirkung blieb. Dabei schied sich eine gallertartige Masse, wohl die Natriumverbindung eines Stearoptens, ab und das schliesslich übrig bleibende Oel ging nun constant und ohne Rückstand bei  $256^{\circ}$  über. Es ist farblos, von angenehmem Geruch, welcher jedoch weniger aromatisch als der der rohen Essenz ist und an den des Terpentins erinnert; seine Dichte ist 0.897 bei  $15.3^{\circ}$  und seine Lösung in Chloroform dreht schwach nach links. Die Verbindung stellt ein Sesquiterpen,  $C_{15}H_{24}$ , vor, mit Brom bildet sie unter Entweichen von Bromwasserstoff eine feste Verbindung; ihre ätherische Lösung giebt aber beim Einleiten von Salzsäuregas kein krystallisirtes Chlorhydrat. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt die Verbindung die Reaction der Sesquiterpene. Das Oel von *Cannabis indica* enthält also ein Sesquiterpen und ein Stearopten, dessen Untersuchung noch aussteht; doch dürfte das Cannaben von Personne schon jetzt als ein Gemenge zu bezeichnen sein.

Foerster.

Urazol und Triazol, von G. Pellizzari und G. Cuneo (*Annali di Chim. e di Farmacol.* 1894, 260—273). Ebenso wie Phenylhydrazin sich mit Harnstoff zu Phenylurazol verbindet (*diese Berichte* 20, 2358; 21, 1219 und *Journ. Soc. Chem.* 1888, 550), kann auch Hydrazin selbst auf Harnstoff einwirken, und man gelangt so

zum Urazol  $NH \begin{matrix} \swarrow NH \cdot CO \\ \searrow CO \cdot NH \end{matrix}$ . Um es darzustellen, erhitzt man zunächst ein inniges Gemisch von 9 Th. Harnstoff und 8 Th. Hydrazinsulfat auf  $120^{\circ}$ ; die Masse schmilzt, wird aber bald unter Temperatursteigerung auf  $150-160^{\circ}$  und lebhafter Ammoniakentwicklung wieder fest. Man zieht sie mit Wasser aus, und es hinterbleibt in fast quantitativer Ausbeute Hydrazodicarbonamid. Wird dieses nun geschmolzen, so entsteht aufs Neue Ammoniak; man unterbricht das Erhitzen, wenn die Ammoniakentwicklung nachzulassen beginnt und nimmt die Schmelze mit Wasser auf, wobei noch unangegriffenes Hydrazodicarbonamid zurückbleibt und beim Eindampfen der schwach salzsauer gemachten Lösung krystallisirt das Urazol in schönen, farblosen Krystallen aus, welche noch aus Wasser umkrystallisirt werden (Schmp.  $244^{\circ}$ ). Der Körper ist in Alkohol, nicht aber in Aether löslich. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure erhält durch Salpetersäure eine rothviolette, auf Wasserzusatz verschwindende Färbung, durch Eisenchlorid, Bromwasser, Chromsäure u. a. wird

eine Lösung von Urazol schön roth gefärbt. Diese Reaction ist sehr empfindlich, wenn keine überschüssige Salzsäure zugegen ist. Eine ammoniakalische Silberlösung wird von Urazol reducirt. Dasselbe zeigt ferner die Eigenschaften einer ziemlich starken und zwar im Allgemeinen einbasischen Säure; das krystallisirte Ammoniumsalz zersetzt sich bei  $100^{\circ}$ , das Silbersalz wurde amorph erhalten, das Baryumsalz krystallisirt mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , welche es erst bei  $130^{\circ}$  wieder abgibt: die Lösung des Ammoniumsalzes wird durch die Salze von Zink, Quecksilber, Cobalt, Kupfer und Uran gefällt. Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Urazol basisches Bleiacetat, so entsteht ein wässriger Niederschlag  $(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3)_2\text{Pb}_3$ ; es können also auch sämtliche Wasserstoffatome des Urazols durch Metalle vertreten werden. Das Urazol bildet sich auch, wenn man wasserfreies Biuret mit Hydrazinsulfat oder -chlorhydrat auf  $150\text{--}160^{\circ}$  erhitzt. Die dabei entstehende Schmelze ist fast vollkommen in Wasser löslich, und aus dieser Lösung krystallisirt Urazol aus, welches auch auf diese Weise in guter Ausbeute erhalten wird; nur durch eine Nebenreaction entstehen gleichzeitig ganz untergeordnete Mengen von Hydrazodicarbonamid, vielleicht durch Einwirkung von kleinen Mengen sich bildender Cyanursäure auf Hydrazin. Wird Urazol mit der doppelten Menge Phosphorpentasulfid etwa 10 Minuten auf  $180\text{--}200^{\circ}$  erhitzt (*diese Berichte* 24, Ref. 203 u. 648), so entsteht Triazol,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{--O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ . Man behandelt die dabei erhaltene Masse mit Wasser und schliesslich mit etwas Alkali, macht dann die Lösung schwefelsauer, vertreibt vorhandenen Schwefelwasserstoff, fügt Kupfersulfat hinzu, neutralisirt mit Ammoniak und fällt schliesslich durch etwas Essigsäure die Verbindung von Triazol und Kupfersulfat, aus welcher das erstere in bekannter Weise gewonnen werden kann. Da es zu etwa 38 v. H. der theoretischen Menge erhalten wurde, bietet das leicht zu gewinnende Urazol ein günstiges Ausgangsmaterial zur bequemen Darstellung des Triazols.

Foerster.

**Untersuchungen der Isomeren des Propylens und deren Sulfate**, von Berthelot (*Compt. rend.* 118, 1009—1013). Wenn man 1 Th. Schwefelsäurehydrat mit trockenem Trimethylen unter Kühlung sättigt und dann 20 Th. Wasser hinzufügt, so scheidet sich Trimethylensulfat,  $(\text{C}_3\text{H}_6)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ , als schweres Oel ab, welches von Wasser nicht merklich gelöst wird; die Verbindung bildet sich gleich vom Beginn der Absorption an, denn wenn man nur 1 Mol.  $\text{C}_3\text{H}_6$  auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anwendet, ist sie neben Propylschwefelsäure nachweisbar. Das Trimethylensulfat wird von Wasser nur langsam angegriffen, indem zunächst Propylschwefelsäure entsteht; es ist mit Wasserdampf flüchtig, verkohlt beim Erhitzen für sich und wird durch Kali im Rohr bei  $100^{\circ}$  langsam zu Propylalkohol verseift. Das Trimethylen wird ungleich leichter und schneller als das Aethylen

vom Schwefelsäurehydrat absorbirt. Aehnlich dem Trimethylen verhalten sich Propylen und Isobutylen: sie liefern unter denselben Bedingungen Propylensulfat,  $(C_3H_7)_2SO_4$ , resp. *i*-Butylensulfat,  $(C_4H_9)_2SO_4$ , als schwere Oele, welche viel unbeständiger als Trimethylensulfat sind. — Gewöhnliches Amylen löst sich in Schwefelsäure sofort auf, dann aber scheidet sich die Lösung in zwei Schichten, von denen die eine aus regenerirter Säure, die andere aus Diamylen besteht.

Gabriel.

Ueber die blauen Lacke aus Dibromgallanilid und über einige blaue Reactionen der Polyphenole, von P. Cazeneuve (*Compt. rend.* 118, 1046—1048). Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali zu Dibromgallanilid (*diese Berichte* 27, 257) entsteht eine Bläuung, die an der Luft oder durch überschüssige Base leicht in Gelb, dann in Braun übergeht. Kalk- und Barytwasser geben einen weissen Niederschlag, der an der Luft blau wird, in der Flüssigkeit einige Stunden lang unverändert bleibt, aber durch Säuren (selbst Kohlensäure) die johannisbeerrothe Säure des blauen Lackes giebt. Beständiger ist der indigblaue Zinklack, den man mittels Zinkacetat gewinnt und der die Formel  $C_6(CONHC_6H_5)(OBr)_2(OH)(O_2Zn)^{II}$  besitzt, also durch Aufnahme von  $O_2$  aus dem Dibromgallanilidzink entstanden ist, resp. die verdoppelte Formel hat, indem 2 Moleküle an den Complexen  $[= H.C.O]$  — mit einander verknüpft worden sind. Das gelbe Endproduct der Lacke ist wahrscheinlich ein Chinon oder Polychinon. Bemerkenswerth ist, dass alle vom Pyrogallol derivirenden Polyphenole blaue Körper liefern: so die Gallussäure, die Dibromgallussäure und ihre Ester etc.

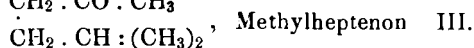
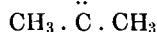
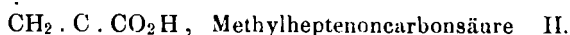
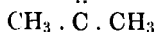
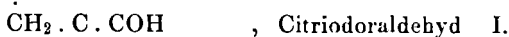
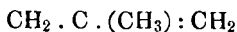
Gabriel.

Ueber einen neuen Chlorkohlenstoff, das Hexachlorbenzoldichlorid, von Et. Barral (*Compt. rend.* 118, 1049). Der genannte Körper,  $C_6Cl_6 \cdot Cl_2$ , entsteht neben Hexachlorbenzol, einer anscheinend phosphorhaltigen krystallisirten Substanz und einem gelblichen Oel, wenn man Hexachlorphenol mit Pentachlorphosphor im Rohr 24 Stunden lang auf  $150-155^\circ$  erhitzt. Der neue Körper  $C_6Cl_8$  krystallisirt in langen Nadeln aus Ligroin, löst sich in Aether, Benzol und Alkohol, wird von kochender Kalilauge nicht zerlegt, schmilzt bei  $159-160^\circ$  und zerfällt bei höherer Wärme in Chlor und Hexachlorbenzol.

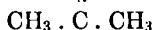
Gabriel.

Ueber den Aldehyd aus Lemon-grass-Oel, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 118, 1050—1052). Bei der Oxydation des genannten Aldehyds (Citriodoraledehyds nach Dodge, Citrals nach Tiemann und Semmler) mit Natriumbichromat und Schwefelsäure haben Verff. Essigsäure, Ameisensäure und eine Methylheptenoncarbonsäure,  $C_8H_{13}O \cdot CO_2H$ , (als sehr wasserlösliches Salz,  $[C_9H_{13}O_3]_2Ca$ , isolirt) gewonnen, welch' letztere wahrscheinlich identisch ist mit der öligen Säure, aus der T. und S. durch

Destillation Methylheptonon erhalten haben. Durch stärkere Oxydation des genannten Aldehyds bildeten sich Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Terebinsäure, keine Valeriansäure. Verff. stellen daher folgende Constitutionsformeln auf:



Durch weitere Oxydation von II. wird sich Teraconsäure,  $\text{C}\text{O}_2\text{H} \cdot \text{C}\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}\text{O}_2\text{H}$



, bilden, und diese, wie bekannt, durch die verdünnte Schwefelsäure in Terebinsäure (s. o.) übergehen. Vergl. die abweichenden Formeln von Tiemann und Semmler, *diese Berichte* 26, 2708; siehe auch Barbier und Bouveault, *ebend.* 27, Ref. 367.

Gabriel.

Ueber einige Derivate der Picolinsäure und die Ueberführung derselben in  $\alpha$ -Amidopyridin, von Hans Meyer (*Monatsh. f. Chem.* 15, 164—182). Wenn man gleiche Moleküle bei  $110^\circ$  getrockneten picolinsäuren Kalis und trocknen äthylschwefelsäuren Kalis mit Alkohol vermischt und 7—9 Stunden auf  $150^\circ$  im Autoclaven erhitzt, das Product mit Aether auszieht und das Extract verdunstet, so verbleibt ein Oel, welches beim Durchschütteln mit Ligroin Picolinsäureäthylester abgiebt, während eine zähe, dunkle Masse (B) zurückbleibt. Der rohe Ester (70—85 pCt. Ausbeute) geht bei 50 mm Druck fast völlig zwischen  $130$ — $140^\circ$  über, ist mit Wasser und den üblichen Lösungsmitteln mischbar, wird an der Luft gelb, riecht ähnlich dem Aldehydammoniak, schmeckt brennend, siedet bei  $240$ — $241^\circ$  (corr.), erstarrt krystallinisch bei starker Kälte ( $-65^\circ$ ), um zwischen 0 bis  $2^\circ$  wieder zu schmelzen und wird durch Silberoxyd in der Kälte, durch kochendes Wasser sehr langsam verseift. Sein Platinsalz hat nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Formel  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (Schmp.  $215$ — $216^\circ$ ). Sein Jodäthylat  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, rhombischen Blättchen vom Schmp.  $104$ — $105^\circ$ , und giebt beim Eindunsten seiner mit Silberoxyd behandelten Lösung Picolinsäureäthylbetaïn  $\text{C}_8\text{H}_4\text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (aus Aetheralkohol in Krystallen vom Schmp.  $54$ — $55^\circ$ ), welches ein Platinsalz  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$  (aus Alkohol in strohgelben Blättchen vom Schmp.  $176^\circ$  u. Zerf.)

liefert und durch andauerndes Erhitzen auf dem Wasserbade in Kohlensäure und Aethylpyridylumhydroxyd zerfällt. Picolinsäureamid  $C_5H_4NCONH_2$  wird aus dem Ester und alkoholischem Ammoniak bei  $105 - 110^\circ$  erhalten, krystallisirt aus Benzol in monoclinen Individuen vom Schmp.  $103^{05}$ , ist sublimirbar und mit Dampf flüchtig, und verwandelt sich nach Hofmann's Verfahren mit alkalischer Bromlauge behandelt in Marckwald's  $\alpha$ -Amidopyridin vom Schmp.  $56^\circ$  und Sdp.  $204^\circ$  in einer Ausbeute von 85.2 pCt., (*diese Berichte* 26, 2187); das Platinsalz der letzteren  $(C_5H_6N_2HCl)_2PtCl_4 + H_2O$  bildet triline Krystalle. — Der durch Aether nicht extrahirbare Antheil des eingangs erwähnten Reactionsproductes giebt an Alkohol eine Substanz ab, welche mit B (s. oben), mit dem sie identisch ist, vereinigt wird. Die salzsaure Lösung von B wird mit Sublimat fractionirt gefällt, wobei zunächst ein Harz, dann eine Krystallfällung erzeugt wird; letztere giebt durch fractionirte Krystallisation aus salzsäurehaltigem Wasser resp. Alkohol Nadeln vom Schmp.  $111^{05}$ . Diese Nadeln sind das Quecksilberchloridsalz des Aethylpyridylumchlorids  $HgCl_2 \cdot C_7H_{10}NCl$ ; die Entstehung der Aethylbase erklärt sich so, dass entweder als Nebenproduct entstandenes Betaïn sich in  $CO_2$  und Aethylpyridylumhydroxyd zerlegt hat (s. oben), oder dass die Picolinsäure theilweise in  $CO_2 +$  Pyridin zerfallen ist, und alsdann das entstandene Pyridin mit äthylschwefelsaurem Kali reagirt hat; die beiden letztgenannten Körper wirken nämlich, wie der Versuch ergab, bei  $140^\circ$  in der That unter Bildung von Methylpyridylumhydroxyd auf einander ein. Aus dem Quecksilbersalz wurden die beiden Salze  $C_5H_5NC_2H_5Cl \cdot AuCl_3$  (gelbe Nadeln vom Schmp.  $141^\circ$ ) und  $(C_5H_5NC_2H_5Cl)_2PtCl_4$  (rhom-bische, gelbrothe Blättchen vom Schmp.  $193^\circ$ ) bereitet. — Durch Behandlung von Picolinsäureester in alkoholischer Lösung mit Natrium erhält man in nicht sehr guter Ausbeute Pipecolinsäureäthylester, dessen Platinsalz (?) bei  $110 - 112^\circ$  schmilzt. Picolinsäuremethylester wird analog dem Aethylester gewonnen und zwar durch Digestion bei höchstens  $110 - 120^\circ$ ; er siedet bei  $225 - 227^\circ$  und giebt ein Amid vom Schmp.  $103 - 104^\circ$ ; als Nebenproduct tritt neben dem Ester die quaternäre Base auf, deren Quecksilberdoppelsalz bei  $158^\circ$  schmilzt.

Gabriel

**Krystallbestimmungen einiger neuer organischer Verbindungen**, von Ad. Stengel (*Monatsh. f. Chem.* 15, 183—199). Picolinsäureamid krystallisirt monosymmetrisch, Jodäthylpicolinsäureäthylester, Aethylpyridinchloroplatinat und das Baryumsalz der  $\alpha$ -oxy- $\beta$ -propyliden-*n*-Buttersäure trimetrisch,  $\alpha$ -Amidopyridinchloroplatinat und das Dibromid der  $\alpha$ -oxy- $\beta$ -propyliden-*n*-Buttersäure asymmetrisch, Mesoweinsäurenitril, Bromlacton der  $\alpha$ -oxy- $\beta$ -propyliden-*n*-Buttersäure mono-

symmetrisch und das Amid der  $\alpha$ -oxy- $\beta$ -propyliden-*n*-Buttersäure asymmetrisch (?). Zeichnungen und Einzelheiten s. i. Original.

Gabriel.

**Ueber propionylirte Schleimsäureester**, von P. Fortner und Zd. H. Skraup (*Monatsh. f. Chem.* 15, 200—208). Im Anschluss an die Untersuchung der acetylierten Schleimsäureester (*diese Berichte* 26, Ref. 705) haben Verff. Propionylchlorid auf Schleimsäurediäthylester einwirken lassen und dabei gefunden, dass die Reaction ohne Drucksteigerung zum Tetrapropionyl-Schleimsäureester,  $(\text{CH O C}_3 \text{H}_5 \text{O})_4 (\text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ , (aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 118—120°) führt, während beim Erhitzen unter Druck wesentlich Tripropionylschleimsäuremonoäthylesterlacton (aus Aether-Petroläther in Krystallen vom Schmp. 59°) entsteht. Das Tetrapropionat liefert bei der Verseifung mit Alkali ähnlich dem  $\alpha$ -Tetracetylschleimsäureester nur kleine Mengen Schleimsäure; dagegen wird durch Erhitzen mit Salzsäure aus dem Lactonesterpropionat glatt Schleimsäure zurückgewonnen. — Im Hinblick auf die Zusammensetzung der Propionylverbindungen haben Verff. nunmehr aus den beiden Tetracetylschleimsäureestern (l. c.) durch Salzsäure die Schleimsäure abgespalten und quantitativ bestimmt und ausserdem Aethoxybestimmungen ausgeführt; dabei hat sich ergeben, dass der  $\alpha$ -Ester in der That ein Tetracetylschleimsäureester ist, während der sogen.  $\beta$ -Tetracetylester sich als Triacetylschleimsäureäthylesterlacton,  $(\text{C}_2 \text{H}_5 \text{CO}_2)(\text{CHO C}_2 \text{H}_3 \text{O})_3 \text{CHCO}_2$  erwiesen hat.

Gabriel.

**Ueber die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure**, von R. Franz (*Monatsh. f. Chem.* 15, 209—227). Anschliessend an die Untersuchungen von Skraup über die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure (*diese Berichte* 24, Ref. 822), aus denen hervorgeht, dass die Wislicenus'sche Erklärung für die Bildung stereoisomerer Verbindungen vielfach auszuschliessen ist, und dass man vielmehr bei verschiedenen Reactionen eine katalytische Wirkung nebenher verlaufender Processe annehmen muss, hat Verf. das Verhalten der homologen Citraconsäure bei verschiedenen Reactionen geprüft. Da nun von Delisle (*diese Berichte* 24, 3620; *Lieb. Ann.* 269, 77) bereits festgestellt ist, dass diese Säure durch Alkalien bis zu 70 pCt. in Mesaconsäure verwandelt wird, hat sich Verf. auf die Untersuchung der Einwirkung des Wassers, verschiedener Säuren, auf die Zerlegung von Salzen der Citraconsäure und auf die gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure beschränkt. Aus den Beobachtungen ergibt sich Folgendes: Wenn auch infolge des Mangels einer scharfen Trennungsmethode der fraglichen Säuren die einzelnen Umwandlungen nicht genauer verfolgt werden konnten, so zeigt sich doch unzweifelhaft, dass für die Ueber-

gänge der Citraconsäure in Mesaconsäure dieselben Factoren maassgebend sind, wie bei jener der Fumar- und Maleinsäure. Wenn Delisle (l. c.) bei der Untersuchung über die Umlagerung von Citraconsäure durch Alkalien gefunden hat, dass die Homologen von Maleinsäure und Fumarsäure in ihren malenoïden und fumaroïden Formen weniger stabil sind und leichter in einander übergehen, so trifft dies hinsichtlich der Umwandlung der Citracon- in Mesaconsäure durch Säuren nicht zu: so hat Skraup durch einstündiges Erhitzen von 15procentiger Maleinsäurelösung mit dem 4fachen Volumen 4fach normaler Chlor- resp. Brom- resp. Jodwasserstoffsäure 90 resp. 80 resp. 100 pCt. Fumarsäure nachgewiesen; Verf. dagegen erhielt mit 25procentiger Citraconsäurelösung unter ähnlichen Verhältnissen keine Umwandlung, sondern erzielte erst mit 7.5fach normalen Säuren in 4 Stunden 15 resp. 10 resp. 36 pCt. Mesaconsäure; bei Zerlegung mit Schwefelwasserstoff hat Skraup aus maleinsaurem Kupfer und Blei bis 58 resp. 32 pCt. Maleinsäure erhalten, Verf. gewann nur bis 8 resp. 6 pCt. Mesaconsäure. Beim gleichzeitigen Einleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure fand Skraup eine Umwandlung von über 40 pCt., während Verf. bei der Citraconsäure unter diesen Umständen nur eine Umwandlung von 0.5 pCt. nachweisen konnte.

Gabriel.

**Synthese von Pentamethylencarbonsäure, Hexamethylencarbonsäure (Hexahydrobenzoësäure) und Azelaïnsäure**, von E. Haworth und W. H. Perkin jun. (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 86—105). Das aus Pentamethyldiamin durch folgeweise Behandlung mit Silbernitrit und mit Bromwasserstoff herstellbare Dibromid (*diese Berichte* 22, Ref. 488) ist ein Gemisch von 25—30 pCt. Pentamethyldibromid und 70—75 pCt. Tetramethyldibromid, welche sich durch fractionirte Destillation der mit Natriummalonsäureester erzielten Umsetzungsproducte trennen lassen. Das unter 50 mm Druck bei etwa 270° siedende Product (Heptantetracarbonsäureester) liefert bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge eine ölige vierbasische Säure, welche bei etwa 200° in Kohlensäure und Azelaïnsäure,  $(\text{CH}_2)_7(\text{CO}_2\text{H})_2$ , zerfällt. Der Heptantetracarbonsäureester entsteht bei der Behandlung des Pentamethyldibromids mit Natriummalonsäureester neben dem Hexamethyldicarbonsäureester, während das Tetramethyldibromid bei derselben Behandlung glatt in Pentamethyldicarbonsäureester übergeführt wird. Ein analoges Verhalten zeigen die Bromide des Methylpentamethylens und des Methyltetramethylens (*Journ. chem. Soc.* 1888, 185 ff.) — Aus der Natriumverbindung des oben aufgeführten Heptantetracarbonsäureesters mit Brom ein Derivat eines siebengliedrigen Ringes zu erhalten, ist nicht gelungen. — Die aus ihrem, in der unter 50 mm Druck bei 150 bis 180°, unter gewöhnlichem Druck bei 210—250° siedenden Fraction



enthaltenen, Ester abgespaltene 1,1-Pentamethylen-dicarbon-säure zerfällt beim Schmelzen (185°) und beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung in Kohlensäure und Pentamethylenmonocarbon-säure, ein bei 214—215° siedendes Oel (*diese Berichte* 26, 2246). Aus dem Pentamethylen-carbonsäurechlorid,  $C_5H_9 \cdot COCl$ , Sdp. 139°, wurde das Anilid, Schmp. 160°, dargestellt. Aus der Pentamethylen-carbonsäure wurde durch Bromirung und Aetherificirung der  $\alpha$ -Brom-pentamethylen-carbonsäuremethylester, Sdp. 125° unter 60 mm Druck, hergestellt; durch concentrirte wässrige Kalilauge wird der Aether zu  $\Delta^1$ -Pentamethenyl-carbonsäure,  $(CH_2)_3CH:C \cdot CO_2H$ , Schmp. 119—121° (*diese Berichte* 26, 2246), verseift. Letztere Säure nimmt leicht Brom auf und geht dabei leicht in Dibrompenta-methylen-carbonsäure, Schmp. gegen 134°, über. Schotten.

**Ueber Pikraconitin**, von W. Dunstan und E. F. Harrison (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 174—176). Die Identität des rein hergestellten Pikraconitins mit Isaconitin wird ausser Zweifel gestellt. Der Schmelzpunkt des Hydrochlorids liegt bei 217°, der des Gold-chlorids bei 204°. Vergl. auch *diese Berichte* 27, 434 und 664. Schotten.

**Ueber die Wirkung der Hitze auf Aconitin und einige seiner Derivate.** Die Bildung von Pyraconitin, von W. Dunstan und F. Carr (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 176—182). Aconitin zerfällt, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, glatt in Essigsäure und Pyraconitin,  $C_{31}H_{41}NO_{10}$ . Das letztere krystallisirt aus Aether in farblosen Krystallen, Schmp. 167.5°; es bildet mit Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff und mit Goldchlorid gut krystallisirte Salze. Von Wasser, Säuren und Alkalien wird es leicht zu Benzoesäure und Pyraconin hydrolysirt. Das Pyraconin,  $C_{24}H_{37}NO_9$ , unterscheidet sich von dem Aconin durch seine Löslichkeit in Aether und durch sein Drehungsvermögen;  $[\alpha]_D$  der übrigens nur im amorphen Zustand gewonnenen Base ist  $-90.99^\circ$ ;  $[\alpha]_D$  des krystallisirten, bei 154° schmelzenden Hydrochlorids ist  $-102^\circ$ . Isaconitin giebt, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, keine Essigsäure ab; auch Aconin giebt keine Essigsäure, sondern nur Wasser ab. Schotten.

**Weitere Beobachtungen über die Umwandlung des Aconitins in Isaconitin und über die Hydrolyse des Aconitins**, von W. Dunstan und F. Carr (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 290—292). Aconitin zerfällt, wenn sein Chlorid oder Sulfat mit Wasser im Rohr auf 120—130° erhitzt wird, unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Essigsäure und Isaconitin oder Benzoylaconin; es ist also selbst Acetylbenzoylaconin; Aconin hat die Formel  $C_{24}H_{39}NO_{10}$ ; Isaconitin demnach  $C_{31}H_{43}NO_{11}$  und Aconitin  $C_{33}H_{45}NO_{12}$ . Schotten.

**Bemerkungen über Krappfarbstoffe**, von E. Schunck und L. Marchlewski (*Journ. chem. Soc.* 1894, 1, 182—187). Die Be-

ständigkeit des Rubiadins (vergl. *diese Berichte* 26, Ref. 803 und 807) gegen Jodwasserstoffsäure und gegen Schwefelsäure beweist, dass es keine Methoxylgruppe enthält; der Umstand, dass es bei der Oxydation Phtalsäure liefert, zeigt, dass die Methylgruppe mit den beiden Hydroxylgruppen in demselben Benzolkern sitzt. Da ferner durch Condensation von Benzoëssäure und *m*-Dihydroxy-*p*-toluylsäure nicht Rubiadin, sondern ein ihm, wie das loc. cit. S. 807 beschriebene, isomeres Methylpurpuroxanthin erhalten wird, so muss dem Rubiadin die Formel  $C_6H_4(CO)_2C_6H.OH.OH.CH_3$  (1 : 3 : 4) zugesprochen werden. Das Rubiadin dürfte danach die Muttersubstanz der Purpuroxanthincarbonsäure sein. Das eben erwähnte, synthetisch dargestellte Methylpurpuroxanthin, (OH : CH<sub>3</sub> : OH = 1 : 2 : 3), schmilzt bei etwa derselben Temperatur wie das Rubiadin; sein Diacetylderivat aber bei 217—218°, während Diacetylrubiadin bei 225° schmilzt. — Schon früher hat Schunck vergeblich versucht, Dimethyl- und Diäthylalizarin herzustellen; die unangreifbare Hydroxylgruppe dürfte in der  $\alpha$ -Stellung stehen. Das  $\beta$ -Methylalizarin schmilzt bei 228 bis 229°, Acetyl- $\beta$ -methylalizarin bei 186°,  $\beta$ -Aethylalizarin bei 188°, Acetyl- $\beta$ -äthylalizarin bei 141°. Ein  $\alpha$ -Methylalizarin aus methylirter Ruberythrinssäure herzustellen, ist nicht gelungen, da sich die Ruberythrinssäure nicht methylieren liess. — Mit Phenylhydrazin hat sich die Ruberythrinssäure nicht verbinden lassen; bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge geht sie in Heptabenzoylruberythrinssäure bezw., wenn eine schwächere Natronlauge angewendet wird, in Hexabenzoylruberythrinssäure über, während Liebermann und Bergami ein Octoacetylderivat hergestellt haben. Die Ruberythrinssäure verhält sich also gegen Benzoylchlorid wie Glucose, und die früher (loc. cit. S. 807) bezüglich der Constitution gemachte Annahme findet damit eine neue Stütze.

Schotten.

**Ueber die Wechselwirkung von Benzylamin und Chloressigsäureäthylester**, von A. Mason und G. Winder (*Journ. chem. Soc.* [1894], 1, 187—191). Lässt man die beiden Körper in warmer alkoholischer Lösung auf einander wirken, dampft den Alkohol ab, extrahirt mit Aether und destillirt das extrahirte Oel im luftverdünnten Raum, so erhält man Benzylamidoessigsäureäthylester in Form eines Oels, Siedep. 160—165° unter 10—20 mm Druck. Die Pikrinsäureverbindung des Esters schmilzt bei 154°. Verseift man den Ester mit der berechneten Menge Natronhydrat in alkoholischer Lösung, fällt die Lösung des leichtlöslichen Natronsalzes mit Kupfersulfat und krystallisirt aus heissem Wasser um, so erhält man das Kupfersalz in dunkelblauen Prismen. Das daraus mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Benzylglycocol bildet farblose Nadeln, Schmp. 197—198°, leicht löslich in Wasser, unlöslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das Hydrochlorid schmilzt bei 214 bis

215°. Wird der Benzylglycollester längere Zeit unter vermindertem Druck gekocht, so geht er unter Abgabe von Alkohol in Dibenzyl- $\alpha$ -diacipiperazin über,  $C_7H_7N(COCH_2)_2NC_7H_7$ . Dieses bildet prismatische Nadeln, Schmp. 170°, unlöslich in Wasser, Aether und Petroleumäther, leicht löslich in Benzol, Toluol und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° bleibt es unverändert.

Schotten.

**Condensationsproducte von Benzylamin und verschiedenen benzenoiden Aldehyden**, von A. Mason und G. Winder (*Journ. chem. Soc.* [1894], 1, 191—193). Benzylamin wirkt leicht und schon in der Kälte auf die Aldehyde ein. Die sich unter Abspaltung von Wasser bildenden Condensationsproducte werden von Mineralsäuren leicht zersetzt. Das aus Benzaldehyd und Benzylamin dargestellte Benylidenbenzylamin,  $C_7H_7.N:CH.C_6H_5$ , ist ein unter 10 bis 20 mm Druck bei 200—202° siedendes Oel; *o*-Hydroxybenzylidenbenzylamin bildet gelbe, bei 29° schmelzende Krystalle; *p*-Hydroxybenzylidenbenzylamin farblose, bei 205—206° schmelzende Prismen. Sämmtliche Verbindungen sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Schotten.

**Ueber die Isomerie der Aldoxime der Paraffinreihe**, von W. Dunstau und T. S. Dymond (*Journ. chem. Soc.* [1894], 1, 206—228). Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode mit Eisessig als Lösungsmittel haben ergeben, dass die beiden Acetaldoxime (*diese Berichte* 25, Ref. 676) thatsächlich isomer und nach der Formel  $C_2H_5NO$  zusammengesetzt sind, während bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel in beiden Fällen ein beträchtlich höheres Moleculargewicht (102 bzw. 108) gefunden wurde. Specificisches Gewicht und magnetische Rotation wurden bei dem bei 46.5° schmelzenden  $\alpha$ -Acetaldoxim um ein Geringes höher gefunden, als bei dem bei 12° schmelzenden  $\beta$ -Acetaldoxim, welches letztere übrigens keine reine Verbindung, sondern eine Lösung von  $\alpha$ -Acetaldoxim in reinem  $\beta$ -Acetaldoxim sein dürfte. Chlorwasserstoff fällt aus den abgekühlten ätherischen Lösungen beider Acetaldoxime krystallisirte, sehr hygroskopische Chlorhydrate. Während Dollfus (*diese Berichte* 25, 1908) aus Acetaldoxim und Essigsäureanhydrid nur Acetonitril erhielt, wurden vom Verf. als Producte der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf  $\alpha$ -Acetaldoxim in der Kälte ein öliges Acetylacetaldoxim und ein krystallisirter Körper, anscheinend Diacetylhydroxamsäure (*diese Berichte* 25, 701), erzielt; aus  $\beta$ -Acetaldoxim neben ganz wenig Nitril dasselbe leicht hydrolisirbare Acetylacetaldoxim. Phosphorpentachlorid erzeugt aus beiden Acetaldoximen Acetamid und wenig Methylformamid. Wie der Acetaldehyd, so liefert auch der Propionaldehyd zwei Aldoxime, neben einem flüssigen, bei — 11

erstarrenden, ein bei 21.5° schmelzendes Propionaldoxim. Auch der Isobutyraldehyd scheint zwei Aldoxime zu liefern. Schotten.

**Ueber Salze der Dehydracetsäure**, von N. Collie und H. R. Le Sueur (*Journ. chem. Soc.* [1894], 1, 254—262). Alle von den Verff. hergestellten Salze mit Ausnahme des Kupfersalzes und des Aethyläthers enthalten Wasser, welches beim Erwärmen bis auf 145° ausgetrieben wird, um Salze der Formel  $C_8H_7O_4 \cdot M^1$  zurückzulassen. Es hat sich aber nicht feststellen lassen, ob dieses Wasser Krystallwasser oder sog. Constitutionswasser ist; die Frage, ob die Dehydracetsäure eine wahre Carbonsäure oder aber das Lacton einer Säure  $C_8H_{10}O_3$  ist, bleibt mithin noch offen. Schotten.

**Eine neue Methode der Darstellung von Kohlenstofftetrabromid**, von N. Collie (*Journ. chem. Soc.* [1894], 1, 262—264). Kohlenstofftetrabromid bildet sich bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natron auf Alkohol, Aceton, Glycerin, Mannit, Zucker, auf Aepfelsäure, Citronensäure und anscheinend alle ungesättigten Säuren, auf Oxypyridinderivate, alle Alkaloide, soweit sie geprüft wurden, viele Benzolderivate, insbesondere die Phenole, auf Naphtalin- und Anthracenderivate, auch auf Stärke, Cellulose und Holzsubstanz. Die Menge ist meist gering; relativ grosse Mengen wurden nur aus Carbonsäure und Orcin erhalten. Eine bezügliche Beobachtung hat auch Wallach (*diese Ber.* 26, Ref. 530) gemacht, indessen nicht auf so heterogene Substanzen ausgedehnt, wie Verf. Die Erfahrung, dass Bromoform durch Erwärmen mit Natriumhypobromit in Tetrabromkohlenstoff übergeführt wird, wurde auch vom Verf. gemacht. Schotten.

**Richtigstellung einer Notiz** von G. Boucharlat, von Ph. Barbier (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 261.) Schbertel.

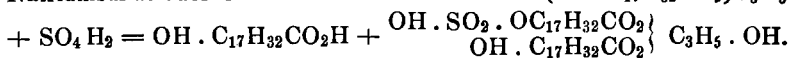
**Ueber die Quecksilberverbindungen der Phenole und einige ihrer Derivate**, von Ed. Desesquelle. (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 263—269). Lässt man Quecksilberchlorid auf eine wässrige Lösung von  $\beta$ -Naphtolnatrium wirken, so erhält man eine Verbindung  $Hg < \begin{matrix} Cl \\ O \end{matrix} C_{10}H_7$ , welche aus Alkohol in farblosen, prismatischen Krystallen sich ausscheidet. Bei demselben Verfahren erhält man auch die Verbindung  $Hg < \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \cdot C_{10}H_7$  als einen gelblich-weißen Niederschlag, welcher nach 24 Stunden völlig farblos wird und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist. Die Substanz erwärmt sich in Berührung mit Essigsäure und verwandelt sich in farblose Krystalle von  $Hg < \begin{matrix} OC_2H_3O \\ OC_{10}H_7 \end{matrix}$ . Giebt man zu einer Lösung von Sublimat in Wasser gelöstes Kaliumphenolat, so erhält man einen ziegelrothen Niederschlag, welcher keine constante Zusammensetzung

hat. Erwärmt man aber beide Lösungen vorher auf 35—40°, so wird der anfangs ziegelrothe Niederschlag durch Schütteln gelb und nach etwa 48 Stunden weiss. Die Verbindung löst sich in kochendem, 95 grädigem Alkohol und scheidet farblose Krystalle ab, welche die Zusammensetzung  $\text{Hg} < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_5$  besitzen. Eine Verbindung  $\text{Hg} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_5$  wird erhalten, wenn man zu einer heissen Sublimatlösung so lange eine Lösung von Kaliumphenolat giebt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöst, dann rasch filtrirt und durch Abkühlung krystallisiren lässt. Die reine Substanz bildet sternförmig gruppirte, farblose Prismen.

Schertel.

**Constitution der Türkischroth-Oele** von Paul Juillard (*Bull. soc. chim.* (3) 11, 280—286. Für die Constitution der einbasischen Diricinusölsäure hat Verf. (*diese Berichte* 24, Ref. 72) die Formel  $\text{OH} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{CO}_2 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{CO}_2\text{H}$  aufgestellt. Um weitere Beweise für die Richtigkeit derselben zu erbringen, wurden die Producte der verlängerten Einwirkung der Schwefelsäure auf Ricinusöl untersucht. Dieselben sind: 1) Ricinoschwefelsäure  $\text{OH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{CO}_2\text{H}$  eine zweibasische, nur in Lösung beständige Säure. Unter dem Einfluss löslicher Salze geht sie in saure Salze über; so bildet sie mit Chlorkalium Salzsäure und  $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{CO}_2\text{H}$ , welches in feinen Nadeln krystallisirt. 2) Dioxystearoschwefelsäure  $\text{OHSO}_2\text{O} > \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{H}$ , das Additionsproduct von Schwefelsäure und Ricinusölsäure, welches die Eigenschaften der Ricinoschwefelsäure besitzt. 3) Zweibasische Diricinusölsäure  $\text{O} < \begin{matrix} \text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  eine dicke Flüssigkeit. Durch die geringe Löslichkeit ihres Methyl- und Aethylesters in Alkohol lässt sie sich von den anderen Säuren trennen. Sie entsteht in theoretischer Menge durch Erhitzen von Ricinusölsäure mit wasserfreiem Chlorzink auf 100°. Sie ist sehr beständig und wird durch Kalilauge bei 120° noch nicht verseift. Durch Kochen mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure wird sie in den Aethyläther verwandelt, während die einbasische Diricinusölsäure und die übrigen Polyrinicinusölsäuren unter gleichen Umständen verseift werden. 4) Eine basische Diricinusölsäure (Ricinoricinusölsäure). Man erhält sie unter anderem, wenn man 1 Theil Schwefelsäure mit 94 pCt. Monohydrat auf 5 Theile Ricinusölsäure oder 1 Theil Schwefelsäure von 98 pCt. Monohydrat auf 8 Theile Ricinusöl einwirken lässt. Dauert die Berührung einige Wochen, so erhält man die Polysäuren oder die Isoricinusölsäuren. 5) Dioxystearinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$  schmilzt bei 66—68°. 6) Eine bei 70—73° schmelzende Säure  $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_7$ , eine moleculare Verbindung der Dioxystearinsäure mit Ricinusölsäure. 7) Isoricinusölsäure

$C_{16}H_{34}O_3$ , eine ölige Flüssigkeit, in Alkohol und Aether löslich. Von der Ricinusölsäure unterscheidet sie sich dadurch, dass sie von Petroläther in allen Verhältnissen gelöst wird. Ferner ist sie eine gesättigte Ketonsäure, welche mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Reaction tritt. Sie ist vielleicht ein Gemenge isomerer Säuren. — Die eigenthümliche Bildung saurer Salze der Ricinoschwefelsäure wurde früher übersehen und deshalb das saure Kaliumsalz als krystallisirbare Ricinoschwefelsäure, das Natriumdiricinoleinsulfat als wasserfreie Diricinoleinschwefelsäure beschrieben. Natriumdiricinoleinsulfat wird erhalten, wenn man auf Ricinusöl nacheinander concentrirte Schwefelsäure und dann eine concentrirte Lösung von Natriumsulfat oder Chlornatrium wirken lässt.  $3(OH.C_{17}H_{32}CO_2)C_3H_5 + SO_4H_2 = OH.C_{17}H_{32}CO_2H +$



Durch Chlornatrium entsteht  $NaO.SO_2.OC_{17}H_{32}CO_2$   $\left. \begin{array}{l} \\ OH.C_{17}H_{32}CO_2 \end{array} \right\} C_3H_5OH$  und

freie Salzsäure. Das wasserfreie Natriumsalz löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, das wasserhaltige ist in Aether unlöslich. In der Wärme wird es von verdünnten Säuren zersetzt in Schwefelsäure und einen Fettkörper  $(OH.C_{17}H_{32}CO_2)_2.C_3H_5OH$ . — Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure wird Oxystearoschwefelsäure  $OH.SO_2.C_{17}H_{34}CO_2H$  und aus dieser Oxystearinsäure  $OH.C_{17}H_{34}CO_2H$  gewonnen. Die Oxystearinsäure bildet wie die Ricinusölsäure Condensationsproducte, eine einbasische Oxystearooxystearinsäure  $OH.C_{17}H_{34}CO_2C_{17}H_{34}CO_2H$  und eine zweibasische Dioxy-

stearinsäure  $O \left\langle \begin{array}{l} C_{17}H_{34}CO_2H \\ C_{17}H_{34}CO_2H \end{array} \right.$ . Wird Olein mit conc. Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so entstehen zwei Additionsproducte,

eine einbasische Sulfosäure  $\left. \begin{array}{l} OH SO_2.OC_{17}H_{34}CO_2 \\ 2(OH.C_{17}H_{34}CO_2) \end{array} \right\} C_3H_5$  und eine zweibasische Sulfosäure  $\left. \begin{array}{l} 2(OH.SO_2.OC_{17}H_{34}CO_2) \\ OH.C_{17}H_{34}CO_2 \end{array} \right\} C_3H_5$ , welche sich

wie die Diricinolenschwefelsäure verhalten.

Schertel.